

19

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
17 janvier 2002 (17.01.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 02/05370 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : H01M 8/02 (74) Mandataire : RUFF, WILHELM, BEIER, DAUSTER & PARTNER; Kronenstrasse 30, 70174 Stuttgart (DE).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP01/07774

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international : 6 juillet 2001 (06.07.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0008933 7 juillet 2000 (07.07.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : FUMATECH GMBH [DE/DE]; Am Grubenstollen 11, 666386 Ingbert/Saar (DE).

(72) Inventeurs; et  
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : ROZIERE, Jacques [FR/FR]; 58, avenue d'Occitanie, F-34090 Montpellier (FR). JONES, Deborah [FR/FR]; 58 Avenue d'Occitanie, F-34090 Montpellier (FR). TCHICAYA-BOUKARY, Lydie [FR/FR]; 39, rue Robert Capa, F-34090 Montpellier (FR). BAUER, Bernd [DE/DE]; Hildenstrasse 10, 71665 Vaihingen (DE).

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

A1

(54) Title: HYBRID MATERIAL, USE OF SAID HYBRID MATERIAL AND METHOD FOR MAKING SAME

WO 02/05370

(54) Titre : MATERIAU HYBRIDE, UTILISATION DUDIT MATERIAU HYBRIDE ET PROCEDE DE SA FABRICATION

(57) Abstract: The invention concerns a hybrid material comprising a polymer having acid groups. The inorganic part of said hybrid material consists of a combination of at least two metal oxide constituents one of which at least is a functional group enabling interaction and spatial relationship with the polymer acid groups.

A1

(57) Abrégé : Il s'agit d'un matériau hybride comportant un polymère présentant des groupes acides. La partie inorganique de ce matériau hybride est constituée par l'association d'au moins deux composants métal oxyde dont l'un au moins comporte un groupement fonctionnel permettant une interaction et une relation spatiale avec les groupes acides du polymère.

- 1 -

Description

Matériaux hybride, utilisation dudit matériau hybride et procédé de sa  
5 fabrication.

La présente invention concerne un matériau hybride, son utilisation et  
procédé de fabrication.

10 Parmi les piles à combustible celles qui présentent le plus d'intérêt dans  
des applications concernant le secteur automobile, sont les piles à  
combustible à électrolyte solide polymère.

Dans une pile à combustible à l'électrolyte solide, l'électrolyte solide  
15 polymère est une membrane échangeuse protonique. De telles  
membranes doivent présenter une faible perméabilité aux gaz réactifs  
(par exemple H<sub>2</sub>; CH<sub>4</sub> et O<sub>2</sub>) et un rendement électrique et catalytique  
maximal. Elles doivent aussi posséder des propriétés de conduction  
adéquates et une chute ohmique minimale sous haute densité de  
20 courant.

Des matériaux pouvant servir comme base pour de telles membranes  
doivent principalement disposer des propriétés chimiques et  
electrochimiques suivantes: stabilité de la matière plastique en milieu  
25 réducteur, stabilité à l'oxydation et stabilité à l'hydrolyse. La membrane  
doit donc présenter une bonne stabilité hydrothermale. L'utilisation  
d'ionomères acides perfluorés tel que par exemple le NAFION (R) a été  
proposée comme membrane échangeuse de proton dans ces  
applications.

30 Pour beaucoup de membranes la conductivité de la membrane est très  
sensible au degré d'hydratation. Soumis à des températures croissante

COPIE DE CONFIRMATION

- 2 -

et à des températures proches de la température d'ébullition de l'eau, on rencontre le problème dû à la déshydratation décroissante de la membrane, une diminution de sa conductivité électrique et, en même temps une augmentation de la perméabilité au transfert de combustible.

- 5 Cela conduit à une diminution de la performance voire une dégradation de la membrane.

Il existe par contre de nombreux avantages associés à l'augmentation de la température de fonctionnement d'une pile à combustible à

- 10 membranes échangeuses de protons: pour les applications stationnaires, la cogénération de chaleur peut s'avérer utile. Pour l'utilisation comme source d'énergie motrice d'un véhicule, tels que des véhicules routiers et plus particulièrement les voitures, l'utilisation des piles à combustibles travaillant à plus haute température permet la  
15 réduction de la capacité de dissipation thermique du système de refroidissement et donc une diminution de son encombrement. Une diminution de l'encombrement facilite son intégration dans le véhicule et diminue son prix.

- 20 L'objet de la présente invention est de fournir un matériau pour développer des membranes thermostables susceptibles d'être utilisés dans des dispositifs électrochimiques fonctionnant à des températures supérieures à 90 °C.

- 25 Le but de la présente invention est réalisé par un matériau hybride comportant un polymère présentant des groupes acides. La partie inorganique de ce matériau hybride est constituée par l'association d'au moins deux composants métal oxyde dont l'un au moins comporte un groupement fonctionnel permettant une interaction et une relation  
30 spatiale avec les groupes acides du polymère.

- 3 -

Le matériau hybride est en particulier une matrice polymère. Il est préférable que les composants métal oxyde sont des composants de métaux du groupe IV, et là surtout du SiO<sub>2</sub>. Sans perte de généralité dans la suite les explications sont données pour le cas de SiO<sub>2</sub>. Il est 5 possible d'utiliser d'autre métal oxydes à la place de SiO<sub>2</sub>.

Particulièrement il peut être avantageux s'il s'agit d'un matériau hybride de matériau polymère ayant des groupes acides. Ce matériau hybride contient un composant d'au moins deux SiO<sub>2</sub>, chaque molécule de ce 10 composant étant fixée directement ou indirectement au matériau polymère en respectant une relation spatiale par rapport à un groupe acide.

Il est préférable que les groupes acides soient formés par des groupes 15 sulfoniques. De plus il est préférable que le matériau polymère acide soit un polymère organique. Il peut particulièrement s'agir d'un polymère organique exempt de fluor.

Le matériau peut être formé d'un polymère comme par exemple une 20 polysulfone sulfonée ou une polyarylethercétone sulfonée. Des exemples de polyaryléthercétone sulfoné sont les polyéthercétones sulfonés tels que le PEK-s, PEEK-s, PEEKK-s, PEKK-s et PEKEKK-s. Un exemple de polysulfone qui peut être sulfoné est commercialisé sous 25 le nom Udel (R). On peut aussi utiliser d'autres matériaux polymères sulfonés tel qu'un polyéthersulfone sulfoné (p. e.: Victrex PES (R) sulfoné) un polyphényléthersulfone sulfoné (PPSU-s, p. e. Radel (R) sulfoné), un styrène/éthylène-copolymère sulfoné (SES-s) ou un styrène/butadiène-copolymère sulfoné (SBS-s, SIS-s, p. e.: Kraton (R) sulfoné).

30

Les deux composants inorganiques peuvent être formés à partir de précurseurs comportant des fonctions hydrolysables permettant une

copolymérisation. L'un de ces composants peut être constitué par un alcoxyde métallique  $(RO)_xM$  et l'autre par un alkoxy silane fonctionnalisé  $(R'O)_3SiR''$  ou  $(R'O)_2SiR'_2$ . Les groupes fonctionnels sont les groupes R''. R et R' peuvent être des groupes alkyles identiques ou différents.

- 5 Les groupes alkoxy peuvent être linéaires, tels que les groupes alkoxydes primaires (ex. méthoxy, propoxy), ou secondaires (ex. isopropoxy). Il est préférable que les groupements R'' possèdent un caractère basique. Ces groupements contiennent des chaînes alkyles ou aryles et comportent une fonction basique, de préférence incluant un atome d'azote. Il peut s'agir d'un groupe amine. Alternativement, un des composants inorganiques peut être introduit sous forme de petites particules d'oxyde métallique. Il peut être utile, sans que ce soit essentiel, que fonction basique soit localisée à une extrémité du groupement R''.
- 10

15

- Pour un tel matériau il est possible de contrôler ses propriétés en faisant varier le rapport entre le nombre de groupes acides du matériau polymère et le nombre de groupes à caractère basique du composant inorganique. Si le nombre de groupes à caractère basique est inférieur au nombre du groupes acides de la matrice polymère, le matériau hybride dispose de groupes acides libres qui peuvent exercer une certaine fonction.
- 20

- Selon une autre forme préférentielle du matériau hybride le composant inorganique est formé de particules d'oxyde métallique ayant à leur surface au moins localement un caractère basique. Ce caractère basique est de préférence dû à des groupes basiques à la surface de la particule. Selon une forme de réalisation préférée de l'invention le diamètre des particules d'oxyde métallique est inférieur à 50 nm. Il est plus préférablement inférieur ou égal à 10 nm.
- 25
- 30

- 5 -

Il peut s'agir par exemple d'une particule de silice qui est enrobée d'une couche monomérique de molécules disposant d'un groupe à caractère basique. Le groupe à caractère basique contient de préférence un atome d'azote et il peut s'agir particulièrement d'un groupe amine. Un 5 exemple de molécules qui peuvent enrober une particule de silice par une couche monomérique est par exemple l'aminophényltriméthoxysilane (APTMOS).

Dans un matériau hybride selon l'invention, la relation spatiale entre la 10 matrice polymère et la partie inorganique est due à une interaction forte. Cette interaction forte est constituée en particulier par une interaction ionique entre le groupement fonctionnel du polymère et un groupement fonctionnel de la partie inorganique. Cette interaction ionique est due au transfert de proton du groupe acide du polymère au groupe basique de 15 la partie inorganique. Un matériau hybride selon l'invention présente de préférence une distribution homogène de la partie inorganique. Un effet bénéfique pour l'utilisation du matériau comme membrane d'une pile à combustible est que le transfert de gaz combustible à travers la membrane est restreint. Cela est surtout valable pour des piles à 20 combustibles travaillant directement au méthanol. Cet effet là est encore amélioré si une distribution régulière de la partie inorganique est réalisée.

Un matériau selon l'invention peut avoir une teneur en oxyde métallique 25 entre 1 % -masse et 50 % -masse. La teneur en oxyde métallique est de préférence entre 6 % et 20 % -masse voir entre 6 % Et 10 % -masse. Les pourcentages donnés se rapportent aux mesures pondérales et ne se rapportent pas à des pourcentages de masse molaire.

30 Un matériau selon l'invention peut aussi être formé par un substrat inorganique interpénétré par le polymère, si la teneur en métal oxyde est relativement grande. On obtient alors une autre structure spatiale du

- 6 -

matériau. Le matériau dispose donc d'un substrat inorganique – le substrat étant formé par le métal oxyde – et le polymère qui est intercalé.

- 5 L'intercalage du polymère dans le substrat inorganique nu peut se faire en absence d'une intégration préalable du support poreux par le polymère ionique. Il peut s'agir d'une formation directe des deux structures spatiales intercalées qui a lieu en même temps.
- 10 Un tel matériau hybride se forme surtout si la teneur en métal oxyde est entre 30 % à 60 % masse. La teneur en métal oxyde se trouve surtout dans le domaine allant de 40 % à 50 % masse.

Selon l'invention il est avantageux si le matériau hybride comporte un substrat inorganique poreux avec un polymère conducteur ionique placé à l'intérieur des pores du substrat. Dans le cas d'une utilisation du matériau comme membrane conductrice, la conductivité à travers la membrane dépend principalement du nombre de canaux ou de pores permettant un transport d'ions, par exemple des noyaux atomiques hydrogènes (protons), à travers la membrane. Le nombre de canaux est surtout dépendant de la teneur en métal oxyde du matériau.

Selon l'invention le substrat inorganique d'un tel matériau est le produit d'une co-condensation d'un tetraalcoxyde de métal et d'un trialcoxymétaloxide fonctionnalisé. Comme décrit préalablement, le métal peut être constitué par le silicium. Cette co-condensation peut surtout avoir lieu en présence d'un polymère ionique. Ce polymère ionique peut surtout appartenir à la famille des polymères conducteurs ioniques ou ionomères aromatiques ou des ionomères hétérocycliques.

30

Le substrat inorganique est de préférence poreux et peut être le produit d'une co-condensation dans une solution de polymère de

tetraalcoxysilane et de trialcoxysilane fonctionnalisé par des groupes organiques basiques en présence d'un ionomère. Le polymère ionique peut être choisi parmi les éléments du group des ionomères sulfonés, phosphorés ou carboxylés. Il peut s'agir plus particulièrement d'un  
5 polyéthercétone sulfoné.

Les groupes organiques basiques du trialcooxymétal (trialcoxysilane) fonctionnalisés par ce groupe basique sont de préférence choisis parmi les groupes alkyles ou acrylamino. Plus particulièrement il peut s'agir  
10 d'aminophenyltrialcoxysilane. Un exemple d'un tel aminophenyltrialcoxysilane est l'aminophenyltrimethoxysilane (APTMOS). Les groupes alcoxy peuvent être choisis parmi les membres du groupes méthoxy, ethoxy et butoxy.

15 Un matériau hybride selon l'invention est surtout caractérisé en ce que le substrat inorganique poreux comporte une micro infrastructure interpénétrée avec le conducteur ionique. La micro infrastructure est surtout présente sous forme de pores, la taille des pores se trouvant dans le domaine des structures nanométriques. La taille des pores se  
20 situe de préférence entre 1 nm et 10 nm. Plus particulièrement la taille des pores se trouve dans le domaine entre 2 et 7.5 nm. Elle peut même se trouver à l'intérieur du domaine allant de 3 à 6 nm.

On peut aussi caractériser la structure du substrat inorganique par sa  
25 surface spécifique. L'évaluation de la surface spécifique peut se faire selon la méthode BET, une méthode standardisée pour l'évaluation de surface des matériaux poreux. Si on élimine la partie organique par combustion, on obtient des valeurs pour la surface qui se situent entre 200 et 1200 m<sup>2</sup>/g<sup>-1</sup>. De préférence la surface spécifique déterminée par  
30 la méthode précitée se trouve entre 300 et 900 m<sup>2</sup>/g<sup>-1</sup>.

En outre les matériaux ainsi formés selon l'invention sont d'une apparence transparente et flexible. La plupart des matériaux disposent d'une robustesse mécanique assez grande.

- 5 Une propriété des matériaux hybrides disposant d'une structure inorganique poreuse est le fait qu'il présentent une conductivité ionique égale ou très voisine de celle du polymère sulfoné d'environ  $0,001 \text{ Scm}^{-1}$  à environ au moins  $0,1 \text{ Scm}^{-1}$ .
- 10 La fabrication de membranes et surtout la fixation des membranes de ce matériau sur des supports fonctionnels est facilitée si le matériau est présent sous forme de solution. Un matériau selon l'invention peut être présent en forme dissout dans un solvant polaire de préférence aprotique. Des exemples de tels solvants sont le diméthylformamide (DMF), le diméthylacetamide (DMAc), le diméthylsulfoxide (DMSO) et surtout le N-methyl-2-pyrrolidone (NMP).
- 15

Le matériau hybride selon l'invention peut être une membrane, de préférence une membrane servant au transport cationique, plus particulièrement il peut être utilisé comme membrane dans une pile à combustible de type PEM (proton exchange membrane), aussi bien que de type DMFC (direct methane fuel cell). De telles membranes peuvent aussi être utilisées dans tout autre processus d'électrolyse, électrodialyse.

25

Une pile à combustible selon la présente invention est une pile à combustible disposant d'une membrane qui est composée d'un matériau hybride selon l'invention. Une telle pile à combustible peut directement travailler avec du méthanol comme combustible. Le point de travail peut se situer à des températures au delà de  $90^\circ\text{C}$  voir au delà de  $110^\circ\text{C}$  et même au delà de  $130^\circ\text{C}$ .

- 9 -

Un procédé de fabrication d'un matériau hybride selon l'invention est caractérisé en ce que la matrice polymère acide est mélangé avec les composants inorganiques et/ou avec des précurseurs desdits composants. Le mélange est effectué en présence d'au moins un solvant. Ces composants et/ou au moins un de leurs précurseurs disposent d'un groupe fonctionnel capable de se fixer au groupe acide de la matrice polymère. La fixation et/ou la formation du composant inorganique a lieu en proximité immédiate du groupe acide.

10

Selon un mode de réalisation préféré de ce procédé, le polymère est mis en solution dans au moins un solvant, la mise en solution s'effectuant de préférence sous gaz inerte et particulièrement à une température d'environ 130 °C. Un exemple de gaz inerte pouvant être utilisé à la 15 mise en solution du polymère est l'azote.

Il peut en outre être avantageux si le composant inorganique et/ou ces précurseurs sont mis en solution dans au moins un solvant et que les précurseurs du composant se trouvent dans la même solution d'au 20 moins un solvant.

Une forme de réalisation préféré du procédé selon l'invention consiste à ajouter à une solution de polymère acide une solution contenant une dispersion de l'oxyde métallique et/ou une solution de précurseurs desdits composants. Une homogénéisation du mélange peut être effectuée.

Comme solvant peut être utilisé un solvant polaire aprotique et particulièrement le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP).

30

Une forme avantageuse du procédé de fabrication du matériau hybride est caractérisée en ce que la fixation et/ou la formation de la partie

- 10 -

inorganique s'effectue selon une réaction sol-gel. Elle a lieu de préférence en présence d'eau et d'un catalyseur acide, organique ou minéral.

- 5 Selon une forme de réalisation du procédé selon l'invention un des précurseurs du composant peut servir comme point de départ de la formation de chaînes. La formation de chaînes peut être réalisée par exemple par une polycondensation. La polycondensation peut se dérouler soit entre des molécules du même précurseur ou alors entre ce 10 précurseur et un autre précurseur. Un des précurseurs a une fonction de dispersant, une fonction d'initiateur de la formation des chaînes et une fonction de fixation de la chaîne au matériel polymérique.

Par exemple grâce à son caractère basique il peut interagir par exemple 15 avec le groupe acide du polymère. Cette interaction a pour effet que la distribution dudit précurseur est orientée par la présence des groupes acides du polymère. Cet effet engendre une dispersion de ce composant. Les groupes hydrolysables du même précurseur permettent 20 d'engendrer une réaction de formation de chaînes. Cette réaction de formation de chaînes peut se faire plus spécifiquement par polycondensation avec d'autre molécules du même précurseur ou alors des molécules d'un autre précurseur.

Un procédé selon l'invention peut être caractérisé par l'utilisation de 25 précurseurs des composants inorganiques disposant d'un groupe basique. De préférence ce groupe basique contient de l'azote, plus particulièrement il peut s'agir d'un groupe amine. Ce groupe basique interagit avec un groupe acide du matériel polymérique. Un exemple de précurseur et l'aminophényltriméthoxysilane (APTMOS).

30

Dans un procédé selon l'invention un précurseur peut être le tetraéthoxysilane (TEOS). TEOS peut se fixer par exemple par

- 11 -

polycondensation à APTMOS. Des chaînes oligo- ou polymériques avec plusieurs groupes SiO<sub>2</sub> peuvent s'arranger de manière à ce que des réseaux de SiO<sub>2</sub> se forment. Un tel procédé peut être réalisé à partir d'un rapport massique entre TEOS et APTMOS d'au moins de 70/30 5 (c'est à dire au moins 70 % masse TEOS et au plus 30 % masse APTMOS) et de préférence entre 80/20 et 95/5.

Un procédé selon l'invention peut être caractérisé en ce que la partie inorganique est une particule de SiO<sub>2</sub> disposant de groupes basiques à 10 sa surface. Ces groupes basiques peuvent être disposés sur la surface de la particule par la condensation de molécules d'APTMOS avec les groupements silanol de la surface des particules. Dans un tel procédé il peut être préférable que le rapport massique entre les particules de silice et APTMOS soit plus grande que 60/40 (c'est à dire au moins 60 % 15 en masse de silice et au plus 40 % en masse d'APTMOS) et plus préférentiellement entre 80/20 et 95/5. Un mode de réalisation préféré selon l'invention est un transfert des particules d'un solvant aqueux au solvant organique du polymère.

20 Un procédé selon l'invention peut comprendre la formation d'une membrane. La formation de la membrane peut particulièrement être réalisée par un procédé de coulée du mélange de matériel polymérique avec le composant inorganique et/ou les précurseurs du composant sur un support.

25

Un matériau selon l'invention peut également être obtenu par la co-condensation d'un tetraalcoxyde de métal (silicium) et de trialcoxymétal fonctionnalisé (trialcoxysilane) dans une solution de polymère conducteur ionique. La formation peut se faire comme un seul 30 processus. Il est possible que le processus se déroule directement et en absence d'une imprégnation du substrat inorganique avec un polymère ionique. Le conducteur ionique appartient de préférence à une des

- 12.-

familles de polymère conducteur ionique, ionomère aromatique ou ionomère hétérocyclique. Plus particulièrement il s'agit d'un ionomère sulfoné, phosphoré ou carboxylé. Le polymère conducteur ionique peut donc être choisi dans le group des ionomères sulfonés, phosphorés ou 5 carboxylés et est plus particulièrement un membre de la famille des polyéthercétones sulfonés.

La co-condensation du matériau a surtout lieu dans un solvant aprotique de constante diélectrique relative élevée. La constante diélectrique 10 relative est au moins supérieur à 37 et est de préférence supérieur à 45. La co-condensation de ces matériaux se fait surtout dans des concentrations élevées de la composante métal oxyde. La concentration de la composante métal oxyde se trouve surtout dans une domaine au dessus de 35 % et peut aller jusqu'à 60 %. Elle se trouve surtout dans le 15 domaine entre 40 et 50 %. On produit alors des structures inorganiques poreuses à l'intérieur desquels la composante polymérique est interpénétrée par le réseau d'oxyde métallique.

Les matériaux selon l'invention disposent d'une stabilité thermique allant 20 au moins dans le domaine de 90 à 160 °C et peuvent comprendre aussi le domaine de température de 120 à 175 °C.

Dans la co-condensation la fabrication d'une membrane peut comprendre la formation d'un mélange de polymère ionique est de 25 précurseurs siliciées dans un solvant commun et la formation d'une membrane à partir de ce mélange par coulée ou extrusion. Le solvant peut alors être évaporé à la température ambiante ou en chauffant à des températures allant jusqu'à 90 °C. Cela permet de facilement créer des membranes même de grande dimension.

30

Des matériaux polymères hybrides selon l'invention sont des hybrides entre des polymères organiques et des oxydes minéraux. Ces matériaux

- 13 -

combinent au sein du même matériau composite, de façon complémentaire, des propriétés de chacun des composants. Une méthode de fabrication de tels matériaux hybrides peut selon l'invention consister en l'utilisation d'un procédé sol-gel pour obtenir une dispersion entre la phase polymère organique et la phase inorganique à l'échelle moléculaire ou nanométrique. De tels processus sol-gel permettent la préparation de matériaux dispersés, issus de la croissance de polymères oxo-métalliques dans un solvant. La réaction est généralement divisée en deux étapes: hydrolyse d'alcoxyde métallique, qui aboutit à la création de groupes hydroxyles, suivi de la polycondensation des groupes hydroxyles et des groupes alcoxy pour former un réseau tridimensionnel. Un schéma général d'un tel processus est donné sur la figure 1. Ce schéma illustre la polymérisation d'un alcoxyde de silicium et peut être utilisé selon l'invention. Dans le cas d'un alcoxyde de métal autre que de silicium, tel que le titane ou le zirconium, l'hydrolyse et la condensation ne requièrent pas de catalyseur, du fait que la réactivité élevée de l'alcoxyde. Par contre, dans le cas d'un alcoxyde de silicium comme représenté dans la figure 1, le processus sol-gel est catalysé en milieu acide- ou basique. Dans le cadre de l'invention le silicium peut être substitué par Ti ou Zr. Afin de faciliter le langage des revendications on a utilisé le terme SiO<sub>2</sub>. Il est donc possible de remplacer le terme SiO<sub>2</sub> dans le texte par "SiO<sub>2</sub> ou TiO<sub>2</sub> ou ZrO<sub>2</sub>".

Dans la suite, la réalisation de l'invention est aussi représentée à l'aide des groupes d'exemples suivants.

1er groupe exemples:

Système PEEK-s-TEOS-APTMOS

Un matériau hybride selon l'invention peut être un PEEK-s-silice et il peut être obtenu à partir du polymère PEEK sulfoné et à partir des précurseurs TEOS et APTMOS. On réalisera à l'hydrolyse et la co-

- 14 -

condensation acido-catalysée de TEOS et d'APTMOS. Ces précurseurs, dont l'APTMOS a la fonction dispersante, sont ajoutés à la solution de polymère. La croissance de particules de silice, c'est-à-dire la réaction de polycondensation, intervient au cœur de la solution. Un exemple du 5 procédé d'obtention d'un matériau hybride est représenté sur la figure 2. Une solution à 10 % en poids de PEEK sulfoné dans le N-méthylpyrrolidone (NMP) est préparée par solubilisation du polymère à 130 °C sous azote, puis filtrée. TEOS et APTMOS sont mis en solution dans NMP et ajoutés à la solution de polymère. Le mélange est 10 maintenu sous agitation jusqu'à homogénéisation, puis sont ajoutées les quantités requises d'eau et d'acide chlorhydrique à 1M, en solution dans NMP. La solution est alors chauffée sous agitation jusqu'à 60 °C, jusqu'à obtention d'une solution homogène, à partir de laquelle on procède au coulage de la membrane, selon le processus habituel.

15

Dans cette préparation on peut faire varier deux paramètres:

- i. le pourcentage en masse de silice dans la membrane hybride, et
- ii. le rapport massique précurseur/dispersant (TEOS/APTMOS).

20 La figure 3 donne la composition de plusieurs exemples de matériaux polymères hybrides qui sont présentés par la suite. Les échantillons correspondant à ces exemples sont notés PEEK-S-TEAP x.y.z avec i.  $x = \%$  mass  $\text{SiO}_2$  (dans l'hypothèse d'une conversion complète des silanes en silice), et  
25 ii.  $y/z =$  le rapport massique entre le précurseur et le dispersant (TEOS/APTMOS).

La formation de membranes utilisées pour différentes caractérisations peut se faire par préparation habituelle de coulée de la solution. Le 30 solvant (NMP) peut être évaporé sous vide à une température d'environ 100 °C pendant une durée de 4 heures. Les films de matière

- 15 -

polymérique hybride sont ensuite détachés de leur support par immersion dans l'eau. Un traitement des films par une solution diluée d'acide chlorhydrique peut alors suivre afin d'éliminer toute trace de solvant. On dispose alors de la membrane dans sa forme protonnée.

5.

La capacité d'échange cationique des membranes de PEEK-S-silice peut être mesurée par dosage acido-basique. Des échantillons en forme acide sont traités par une solution saturée de NaCl, à 90 °C pendant 3 heures. Les protons libérés dans la solution sodique sont dosés par titrage par une solution de NaOH 0,1 M. La capacité d'échange cationique(cec) du matériau, exprimé en méq/g est calculée comme le nombre de protons dosés par rapport à la masse d'échantillon de PEEK-s-silice déshydraté. Sur le diagramme de la figure 5 est représenté la capacité d'échange cationique (CEC) des membranes PEEK-s-TEAP 10 des échantillons en fonction de la quantité d'APTMOS introduite. La capacité d'échange cationique des membranes hybrides diminue de façon linéaire lorsque la quantité d'APTMOS augmente.

Cependant, les valeurs de la figure 4 montrent que la capacité 20 d'échange cationique expérimentale pour tous les échantillons est légèrement supérieure à la capacité d'échange cationique calculée. Ces résultats indiquent que toutes les fonctions NH<sub>2</sub> n'ont pas été protonnées.

25 Une analyse thermogravimétrique du PEEK sulfonné peut être réalisée selon une rampe de chauffage de 10 °C par minute. L'analyse thermogravimétrique peut être utilisée afin de déterminer le contenu en silice des échantillons. Avant l'analyse les membranes sont placées en étuve à 50 °C pendant une heure.

30

La figure 6 représente les résultats des analyses thermogravimétriques obtenues pour les échantillons des membranes PEEK-s et PEEK-s-TEAP.

- 5 L'allure générale des thermogrammes des membranes hybrides est sensiblement la même que celle d'une membrane de PEEK-s non-modifiée. La première perte de masse, qui intervient entre 20 °C et 100 °C correspond à la déshydratation de l'échantillon. On constate cependant que les membranes hybrides présentent une perte d'eau plus 10 faible que celle d'une membrane de polymère pure. La deuxième perte de masse, qui débute autour de 250 °C, correspond à la désulfonation du polymère. La désulfonation des membranes hybrides intervient sensiblement plus tôt que celle du polymère pure. La décomposition du polymère intervient aux environs de 400 °C quelque soit l'échantillon.
- 15 Le résidu de combustion de polymère à 1200 °C permet d'évaluer la quantité du silice contenue dans la membrane hybride. Dans l'hypothèse d'une conversion totale des précurseurs, un contenu théorique en silice a été calculé. Les compositions des membranes hybrides à base de 20 TEOS sont comparées dans la figure 7.
- La conductivité électrique des échantillons a été mesurée et la figure 8 représente les valeurs de conductivité obtenues à 20 °C à 100 % d'humidité relative.
- 25 Afin de déterminer l'évolution des propriétés de conduction des membranes PEEK-s-silice avec la température, les mesures de conductivité à 20 °C ont été complétées par des mesures de conductivité à température variable, entre 20 et 100 °C, pour 100 % 30 d'humidité relative. Sur la figure 9 on a représenté l'évolution des

- 17 -

conductivités en fonction de la température des membranes de différents échantillons.

Dans le domaine de température de l'étude, on observe un  
5 comportement général de la conductivité des membranes hybrides quasiment identique dans les mêmes conditions, à celui de PEEK-s avant introduction de charge minérale.

L'introduction d'aminophenylsiloxane dans les membranes PEEK-s-  
10 TEAP établit un lien entre la matrice organique et le réseau de silice via l'interaction ionique entre les groupements  $\text{SO}_3^-$  et  $\text{NH}_3^+$ . Afin d'évaluer l'influence de cette réticulation ionique sur les propriétés mécaniques des membranes PEEK-s-silice, des essais de traction ont été effectués.  
La figure 10 comprend un tableau qui récapitule les valeurs obtenues  
15 avec les différents échantillons du système hybride lors des tests de charge de rupture.

La figure 11 montre un graphique sur lequel les variations de la charge de rupture des membranes hybrides en fonction du contenu en silice et  
20 de la quantité d'APTMOS sont reportées.

Pour un contenu en silice donné, les charges de rupture des membranes hybrides incluant APTMOS se situent entre les deux valeurs extrêmes de rupture de charge de PEEK-s et des membranes hybrides  
25 sans APTMOS. Cette évolution met en évidence l'influence de la réticulation ionique dans les membranes hybrides sur le maintien des propriétés mécaniques de la matrice organique non modifiée.

Les valeurs d'elongation maximales données dans le tableau de la figure  
30 20 confirment que la rigidité de la membrane augmente à l'introduction de silice. L'introduction d'APTMOS accentue ce phénomène.

- 18 -

L'influence d'APTMOS sur la dispersion des particules de silice pour des membranes hybrides PEEK-s-TEAP a été analysée par microscopie électronique de transmission et est représenté sur la Figure 12. La micrographie d'une section de membrane est reproduite sur la Figure 12(a) pour une membrane PEEK-s-TEAP 20.100.0 et sur la Figure 12(b) pour une membrane PEEK-s-TEAP 20.90.10. Les deux membranes ont la même teneur en poids de silice. Sous le même grossissement (x10.000) on distingue des agrégats localisés dans l'échantillon (a) sans APTMOS, tandis que l'échantillon (b) préparé en présence d'APTMOS comme dispersant, aucune agrégation de particules est observée. Dans le second cas il existe donc un réseau interpénétré de fibres de polymère et de silice.

Sous un grossissement plus élevée (x50.000) représenté sur la Figure 13 l'échantillon PEEK-s-TEAP 20.90.10 présente de très petites particules de silice qui semblent s'organiser selon un réseau en bandes de 10nm de largeur. On observe qu'un taux croissant d'APTMOS comme précurseur dans la réaction sol-gel provoque une diminution de la taille des particules de silice.

20

2<sup>ième</sup> groupe d'exemples.

Particules de silice de taille nanométrique  
disposant d'une surface à caractère basique

25 Ce deuxième group d'exemples se réfère à des systèmes procédant à un transfert de nanoparticules de silice depuis une solution colloïdale aqueuse vers une solution polymère. La solution polymère étant par exemple une solution dans NMP. Des particules de silice en suspension colloïdale sont commercialisées sous le nom LUDOX (R) et LUDOX LS (R) par la société Du Pont de Nemours. De tels particules de silice en suspension colloïdale n'ont pas de surface interne, et elles ne sont pas cristallines. Elles sont dispersées dans un milieu alcalin et sont

- 19 -

porteuses d'une charge négative. Cette charge négative engendre la répulsion entre les particules et stabilise la forme colloïdale.

L'addition de LUDOX à la solution de polymère est suivie de l'évaporation du solvant de point d'ébullition le plus bas. Au cours de l'évaporation de l'eau, les particules de silice sont transférées de la phase aqueuse à la phase organique sans agrégation. L'obtention d'une dispersion optimale est favorisée par la présence d'APTMOS. Les quantités requises de LUDOX et d'APTMOS, additionnées de NMP, sont ajoutées à la solution de polymère, à 10% en poids de PEEK-s dans NMP. La solution est agitée et chauffée jusqu'à transfert complet de phase, et l'obtention d'une solution homogène, à partir de laquelle sera préparée la membrane hybride.

Différents échantillons de composition variable sont présenté par la suite dans le cadre de cet exemple. Les échantillons sont notés PEEK-s-LUAP x.y.z; x étant le pourcentage massique en poids de silice contenu dans l'échantillon, y/z étant le rapport entre LUDOX et APTMOS utilisé. Les compositions des échantillons sont repris dans la figure 14.

20

La figure 15 représente les résultats de l'analyse thermogravimétrique des membranes PEEK-s-silice à base de LUDOX. Comme pour l'exemple 1, les membranes composites présentent le même profil de perte de masse que le polymère pur. On constat cependant une perte en eau plus faible des membranes hybrides. Elles perdent, entre 20 °C et 100 °C, environ 2 à 3 % d'eau, contre 12 % dans le cas de la membrane de PEEK-s-pure. La perte de groupements sulfoniques débute vers 230 °C pour les échantillons PEEK-s-TEAP. La température de décomposition du polymère pur n'est pas modifiée dans le cas des membranes hybrides et se trouve à 400 °C.

- 20 -

La composition expérimentale de membranes hybrides a été calculée à partir d'un résidu de combustion constitué de silice. La composition des membranes PEEK-s-LUAP est présentée dans le tableau de la figure 16.

5

On constate que pour ces membranes la capacité d'échanges cationiques diminue linéairement quand la quantité d'APTMOS introduite augmente (Tableau de la figure 17). L'écart entre les valeurs de capacité d'échange cationique expérimentale et calculés montre que le transfert 10 de protons entre les fonctions aminophényles et sulfoniques n'est pas total. La coexistence de groupement NH<sub>3</sub><sup>+</sup> donneur de protons et de groupement NH<sub>2</sub> accepteur de protons devrait favoriser la conduction protonique. La figure 18 représente la capacité d'échange cationique en fonction de la quantité d'APTMOS introduit.

15

Le comportement de la conductivité électrique en fonction de la température a déjà été décrit dans le cadre de l'exemple 1 sur la figure 9.

20 Les résultats d'essais mécaniques réalisés sur ces membranes composites sont rassemblés dans le tableau de la figure 19. On peut observer des évolutions identiques en terme de rupture de charge et d'elongation maximum pour les membranes à base de LUDOX que pour l'exemple 1. La charge de rupture diminue avec la charge en silice, mais 25 peut être restaurée de manière significative dès l'introduction d'une faible quantité d'APTMOS. On observe ainsi une charge de rupture restaurée à 71 % pour PEEK-s-LUAP 10.90.10 et jusqu'à 90 % pour PEEK-s-LUAP 10.70.30. L'évolution de la charge de rupture avec la charge en silice et avec la quantité d'APTMOS est représentée sur le 30 graphique de la figure 20 qui permet de mettre en évidence l'influence de la réticulation ionique sur les propriétés mécaniques des membranes hybrides à base de LUDOX.

- 21 -

L'influence de l'introduction d'APTMOS sur la "morphologie" d'une coupe à travers une membrane hybride obtenue à partir de LUDOX peut être visualisée par les figures 21 (a) et 21 (b). La figure 21 (a) montre le 5 résultat d'une microscopie électronique à transmission à travers une membrane PEEK-s-LUAP 20.100.0 et la figure 21 (b) la même microscopie d'une membrane PEEK-s-LUAP 20.90.10. Les deux microscopies ont été effectuées à un agrandissement x10.000. On constate en comparant les deux figures que la dispersion du silice est 10 nettement améliorée par l'introduction d'APTMOS. Tandis qu'on distingue des agrégats de particules dans la membrane ne contentant pas du dispersant, l'échantillon incluant APTMOS présente une dispersion quasiment homogène, où seul quelques agrégats demeurent. En se basant sur des études de microscopie de membrane de 15 composition LUDOX/APTMOS variable on peut observer qu'un échantillon PEEK-s-LUAP 10.80.20 donne une dispersion de silice presque parfaitement homogène. Il ne subsiste aucun agrégat et l'observation sous le grossissement x50.000 relève des particules de silice individualisés, d'environ 10 nm. Cette taille de particules est en 20 accord avec la taille de particules annoncée pour la solution commerciale de LUDOX. On peut donc réaliser un transfert de particules sans agglomération de particules pour un rapport LUDOX à l'APTMOS correspondant à 80:20. Une vue à l'agrandissement x50.000 de PEEK-s-LUAP 10.80.20 se trouve sur la figure 22.

25

Les performances des membranes composites préparées à partir de TEOS et LUDOX ont été évaluées. La figure 23 donne les courbes de polarisation enregistrées pour les membranes composites contenant 10 % de silice et pour lesquelles on a observé la meilleure dispersion du 30 composant dans la matrice organique. Ces mesures ont été réalisées pour des membranes de 50 µm d'épaisseur et pour des pressions des gaz H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> de 3,6 bars. La température d'humidification des gaz est de

90 °C. Le tableau de la figure 24 donne des valeurs de la résistance et de la conductivité de membranes en pile à combustible à 100 °C.

5

3<sup>ème</sup> groupe d'exemples.  
Structure poreuse inorganique.

Le tableau de la figure 25 montre des résultats obtenus avec des grandes concentrations en silice donc en métal oxyde. On obtient alors des structures où on dispose d'un matériau hybride avec un substrat inorganique qui est interpénétré par le polymère. Avec des teneurs en silice au delà de 25 % -masse et en utilisant des solvants avec grande constante diélectrique, qui permettent la solvation de paires d'ions avec une interactions électrostatique forte on obtient les résultats du tableau. Elles empêchent donc l'aggregation de paires ioniques. En utilisant NMP (N-méthyl-pyrrolidone) ou DMF (di-méthyl-formamide) avec des constantes diélectriques relatives de 30,2 et de 37,8 respectivement on peut observer une séparation des phases. En utilisant des solvants disposant d'une constante diélectrique encore plus élevées tel que la tétraméthylurée ou DMSO (di-méthyl-sulfure-oxyde) ayant une constante diélectrique de 48,9, l'homogénéité de la dispersion de la silice est plus grande. La figure 25 montre l'influence du taux d'aminopropyltriéthoxysilane sur la dispersion de silice à des taux de 60 % masse de silice. La source de silice étant dans chacun des cas le tétraéthoxysilane (THEOS). Dans le tableau est repris le taux en pourcentage en masse de silice, et le résultat obtenu selon la figure 25 montre qu'on obtient des membranes transparentes et flexibles à partir d'une certaine région et avec un nombre décroissant des fonctions amino. En entrant dans le domaine de la séparation des phases on obtient une membrane opaque et mécaniquement solide. Juste en

- 23 -

dessous du seuil, ces systèmes hybrides ont des conductivités électriques égales ou seulement légèrement inférieures à celles du polymère PEEK-s sans silice : (meilleures que  $10^{-2}$  Scm<sup>-1</sup> à 100 % humidité relative et 25 °C).

5

Dans le tableau de la figure 25 sont aussi repris les conditions de formation de la co-condensation du produit. La température de synthèse se trouve dans le domaine allant de 60 à 80 °C, mais elle peut se trouver aussi à une température ambiante.

10

La figure 26 est une observation par microscopie à transmission d'électrons (TEM) montrant des arrangements morphologiques très différents par rapport aux résultats selon les figures 1 à 24 (Exemples I et II). La silice est représenté par les zones claires, le fond sombre de l'image correspondant aux zones du polymère organique intercalé. On trouve une taille des domaines plus petite que 5nm. Dans la phase à une relativement faible teneur en APTMOS on obtient des grains microscopiques de silice à alignés. Une structure poreuse dans le stade naissant et des particules de silice accompagnées de PEEK sulfoné peuvent apparaître. Ces systèmes là présentent une résistance mécanique très grande par rapport aux membranes préparées avec des taux de silice inférieur. La figure 26 montre une telle prise de vue.

Dans le cas d'observation de membranes transparentes on ne perçoit plus des particules de silice, même au plus grand agrandissement.

On observe une matrice mésoporeuse de silice interpénétrée par le PEEK sulfoné. On peut observer une intégration homogène des composantes organiques et inorganiques. Les réseaux de silice et de PEEK-sulfoné s'interpénètrent en formant des domaines co-continues avec des dimensions similaires, la dimension la plus petite de ces domaines se trouvant à un niveau en dessous de 4 nm. La silice s'est

- 24 -

localisée dans les régions hydrophiles du polymère. En procédant à une analyse du système en calcinant le polymère, il reste une structure poreuse qui constitue une réplique de la structure polymère caractérisée par une adsorption et une désorption d'azote.

5

La figure 27 montre les isothermes obtenues avec la méthode BET.. On observe alors par l'analyse des isothermes que le silice a une très grande surface, qui peut se trouver autour de  $700 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ . La forme de l'isotherme est typique d'un solide mésoporeux avec une distribution des 10 pores étroite et se trouvant dans le domaine allant de 3,5 à 4 nm. Cela est en accord avec les photographies de microscopie à transmission d'électrones (TEM). Le volume des pores des spectres d'absorption et de desorption de la mesure permettent d'évaluer la taille des pores a un volume de  $0,6 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  et a un diamètre des pore d'environ 3,4 à 4,5 nm. 15 La mesure représentée a été pris a une teneur en silice de 50% et pour une membrane d'une conductivité de  $2 \cdot 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  identique à celle du polymère sulfoné pur.

20

-----

Revendications:

1. Matériau hybride comportant un polymère ayant des groupes acides, ce matériau hybride contenant un composant oxyde métallique disposant d'au moins deux  $M_xO_y$  par molécule, chaque molécule du composant oxyde métallique contient au moins un groupement fonctionnel permettant une interaction et une relation spatiale avec les groupes acides du polymère.
- 10 2. Matériau hybride selon la revendication 1 caractérisé en ce que le matériau hybride forme une matrice polymère.
3. Matériau hybride selon une des revendications précédentes caractérisé en ce que les groupes acides sont des groupes sulfoniques.
- 15 4. Matériau selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau polymère acide est un polymère organique, particulièrement un polymère organique exempt de fluor.
- 20 5. Matériau hybride selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau polymère acide est formé à partir d'au moins un des matériaux suivantes:  
polyhétérocycliques, polyaromatiques,  
polysulfones et polyarylétheréctones sulfoniques, par exemple des  
25 polétheréctones sulfonés tel que s-PEK, s-PEEK, s-PEEKK et s-  
PEKEKK.
- 30 6. Matériau hybride selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le groupe fonctionnel du composant oxyde métallique a un caractère basique, étant de préférence un groupe fonctionnel basique.

7. Matériau hybride selon la revendication 6, caractérisé en ce que le caractère basique est dû à un groupe contenant de l'azote, préférentiellement une amine, spécialement dérivée d'APTMOS.
- 5 8. Matériau hybride selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composant oxyde métallique est présent sous forme de chaînes réseux au moins dimériques, especialement polymériques.
- 10 9. Matériau hybride selon une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le composant oxyde métallique est formé de particules d'oxyde métallique ayant à leur surface au moins localement un groupe fonctionnel, de préférence des groupes basiques.
- 15 10. Matériau hybride selon la revendication 9, caractérisé en ce que le diamètre des particules oxyde métallique est inférieur à 50 nm, de préférence inférieur ou égal à 10 nm.
- 20 11. Matériau hybride selon une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que les particules d' oxyde métallique sont enrobés d'une couche d'épaisseur monomérique de molécules disposant d'un groupe fonctionnel de préférence à caractère basique.
- 25 12. Matériau hybride selon la revendication 11, caractérisé en ce que la groupe fonctionnel contient de l'azote et en particulier d'un groupe aminé, comme par exemple dérivé de l'aminophénylsilane.
- 30 13. Matériau hybride, selon une des revendications précédentes caractérisé en ce que la relation spatiale entre un groupe acide du matériau polymère et le composant oxyde métallique est due à une interaction forte, en particulier à l'interaction ionique entre le groupe fonctionnel dudit composant et le groupe sulfonate du polymère.

14. Matériau hybride selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en oxyde métallique est entre 1 % et 35% masse, de préférence entre 6 à 10 % masse.

5

15. Matériau hybride selon la revendication 1 caractérisé en ce que le matériau hybride comporte un substrat inorganique interpénétré par le polymère.

10 16. Matériau hybride selon la revendication 15 caractérisé en ce que la teneur en métal oxide est entre 30 % et 60 % masse, de préférence entre 40 % à 50 % masse.

15 17. Matériau hybride selon une des revendications 1, 15 ou 16 caractérisé en ce que le matériau hybride comporte un substrat inorganique poreux interpénétré par un polymère conducteur ionique.

20 18. Matériau hybride selon une des revendications 15 à 17 caractérisé en ce que le substrat inorganique est le produit d'une co-condensation d'un tetraalcoxyde de métal et d'un trialcoxymétal fonctionnalisé, le métal et le métal oxide étant de préférence du silice et de la silane respectivement.

25 19. Matériau hybride selon la revendication 18 caractérisé en ce que la co-condensation a lieu en présence d'un polymère ionique.

20 20. Matériau hybride selon la revendication 19 caractérisé en ce que le polymère ionique appartient à une famille de polymères conducteurs ioniques ou ionomères aromatiques ou hétérocycliques.

30

21. Matériau hybride selon les revendications 15 à 20 caractérisé en ce que le substrat inorganique poreux est le produit d'une co-

condensation dans une solution de polymère de tetraalcoxysilane et de trialcoxysilane fonctionnalisé par des groupes organiques basiques en présence d'un ionomère.

- 5 22. Matériau hybride selon la revendication 21 caractérisé en ce que le polymère ionique est un ionomère choisi dans le groupe des ionomères sulfonés, phosphorés ou carboxylés, particulièrement un polyéthercétone sulfoné.
- 10 23. Matériau hybride selon les revendication 21 à 23 caractérisé en ce que les groupes organiques basiques sont choisis parmi les groupes alkyle ou acryle amino et sont particulièrement de l'aminophényltrialcoxysilane, comme l'aminophényltriméthoxysilane (APTMOS).
- 15 24. Matériau hybride selon les revendications 21 à 24 caractérisé en ce que les groupes alcoxy sont choisis parmi les membres du groupe méthoxy, ethoxy et butoxy.
- 20 25. Matériau hybride selon les revendications 17 à 25 caractérisé en ce que le substrat inorganique est poreux et comporte une micro-infrastructure interpénétrée avec le conducteur ionique.
- 25 26. Matériau hybride selon la revendication 26 caractérisé en ce que la micro-infrastructure sont des pores, la taille des pores se trouvant de préférence entre 1 nm et 10 nm, plus particulièrement entre 2 nm et 8 nm.
- 30 27. Matériau hybride, selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'oxyde métallique est un oxyde de Zr, Ti et surtout un oxyde de Si, plus spécifiquement du SiO<sub>2</sub>.

- 29 -

28. Matériau hybride; selon une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'elle est mise en solution dans un solvant polaire de préférence aprotique tel que la N-méthylpyrrolidone (NMP), dimethylsulfoxyde (DMSO), tetramethylurée (TMU) ou 5 dimethylethyleneurée (DMU).
29. Matériau hybride, selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau hybride est une membrane, de préférence une membrane servant au transport cationique en milieux 10 acqueux.
30. Matériau hybride selon la revendication 30, caractérisé en ce qu'il s'agit d'une membrane surtout de pile à combustible.
- 15 31. Pile à combustible caractérisé en ce que au moins une membrane est composée d'un matériau hybride selon une des revendications 1 à 30.
32. Pile à combustible selon la revendication 31 caractérisé en ce que 20 la pile à combustible travaille au méthanol et à une température plus grande que 100 °C.
33. Procédé de fabrication d'un matériau hybride selon une des revendications 1 à 30, caractérisé en ce que le matériau polymère 25 disposant de groupes acides est mélangé avec le composant oxyde métallique et/ou avec des précurseurs du composant en présence d'au moins un solvant, le composant oxyde métallique et/ou au moins un de ses précurseurs disposent d'un groupe fonctionnel permettant une interaction avec un groupe acide du matériau polymère, de 30 manière à ce que l'interaction et/ou la formation du composant oxyde métallique lieu en proximité immédiate du groupe acide.

- 30 -

34. Procédé selon la revendication 33, caractérisé en ce que le matériau polymère est mis en solution dans au moins un solvant, la mise en solution s'effectuant de préférence sous gaz inerte et de préférence à une température d'environ 130 °C.

5

35. Procédé selon une des revendications 33 ou 34, caractérisé en ce que le composant oxyde métallique et/ ou ces précurseurs sont mis en solution dans au moins un solvant.

10 36. Procédé selon une des revendications 33 à 35, caractérisé en ce que les précurseurs du composant oxyde métallique se trouvent conjointement dans une solution avec au moins un solvant.

15 37. Procédé selon une des revendications 33 à 36, caractérisé en ce qu'une suspension de composant oxyde métallique et/ou une solution de précurseurs dudit composant est ajoutée à une solution de matériau polymère acide et une homogénéisation du mélange est effectuée.

20 38. Procédé selon une des revendications 33 à 37, caractérisé en ce que le moins un solvant est un solvant polaire aprotique, par exemple particulièrement le N-méthylpyrrolidone (NMP).

25 39. Procédé selon une des revendications 33 à 38, caractérisé en ce la fixation et/ou la formation s'effectue selon une réaction sol-gel, de préférence en présence d'eau et d'un catalyseur acide, par exemple particulièrement d'acide chlorhydrique.

40. Procédé selon une des revendications 33 à 39, caractérisé en ce qu'on utilise un précurseur du composant oxyde métallique disposant 30 d'un groupe basique, de préférence contenant de l'azote et étant de préférence un groupe d'amine, le groupe basique interagissant avec un groupe acide du matériau polymère.

41. Procédé selon la revendication 40, caractérisé en ce que le précurseur dispose d'un groupe fonctionnel est un alkoxy silane fonctionnalisé  $(R'O)_3SiR''$  ou  $(R'O)_2''$  particulièrement l'APTMOS.

5

42. Procédé selon une des revendications 33 à 41, caractérisé en ce qu'un précurseur du composant est un alkoxyde métallique  $((RO)_xM)$  particulièrement TEOS.

10 43. Procédé selon la revendication 42, caractérisé en ce que le rapport massique précurseur alkoxyde métallique/alkoxysilane fonctionnalisé est au moins de 70/30 et de préférence entre 80/20 à 95/5.

15 44. Procédé selon une des revendications 33 à 43, caractérisé en ce que le composant oxyde métallique est une particule d'oxyde métallique, essentiellement de  $SiO_2$ , disposant de groupes fonctionnels à sa surface, particulièrement formés d'APTMOS.

20 45. Procédé selon la revendication 44, caractérisé en ce que le rapport massique entre les particules de oxyde métallique et l'alkoxysilane fonctionnalisé est plus grand que 60/40 et est de préférence entre 80/20 à 95/5.

25 46. Procédé selon les revendications 33 à 45, permettant le transfert du composant inorganique d'une solution aqueuse à une solution polymère dans un solvant organique.

30 47. Procédé selon une des revendications 33 à 46, caractérisé en ce qu'après l'interaction avec et/ou la formation du composant oxyde métallique l'extraction du solvant est effectuée.

48. Procédé selon une des revendications 33 à 47, caractérisé en ce que préablement à l'extraction du solvant la formation d'une membrane est effectué particulièrement par une coulée du mélange sur un support.

5

49. Procédé selon une des revendications 33 à 37, caractérisé en ce que la membrane avec son substrat poreux est produite par la co-condensation de tetraalcoxyde de silicium et de trialcoxysilane fonctionalisé dans une solution de polymère conducteur ionique.

10

50. Procédé selon la revendication 49 caractérisé en ce que la formation de la membrane a lieu en absence d'une imprégnation du substrat inorganique par un polymère conducteur ionique.

15

51. Procédé selon la revendication 50, caractérisé en ce que le polymère conducteur ionique appartient à une des familles de polymères conducteur ioniques, ionomères aromatiques ou ionomères hétérocycliques et est plus particulièrement un ionomère sulfoné, phosphorié ou carboxylé.

20

52. Procédé selon la revendication 51, caractérisé en ce que le polymère conducteur ionique est choisi dans le groupe des ionomères sulfonés, phosphoriés ou carboxylés, plus particulièrement un membre de la famille des polyéthercétones sulfonés.

25

53. Procédé selon les revendications 49 à 52, caractérisé en ce que la co-condensation a lieu dans un solvant aprotique de constante diélectrique élevée.

30

54. Procédé selon la revendication 53, caractérisé en ce que la constante diélectrique relative est au moins supérieure à 37, de préférence supérieure à 45.

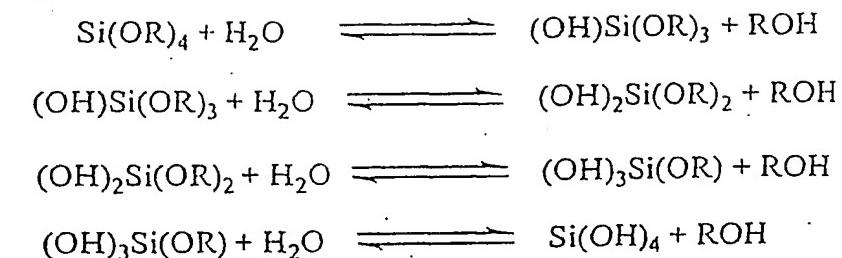
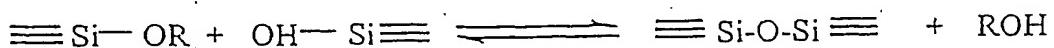
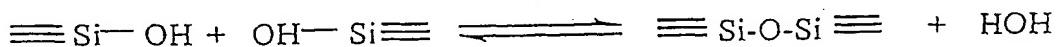
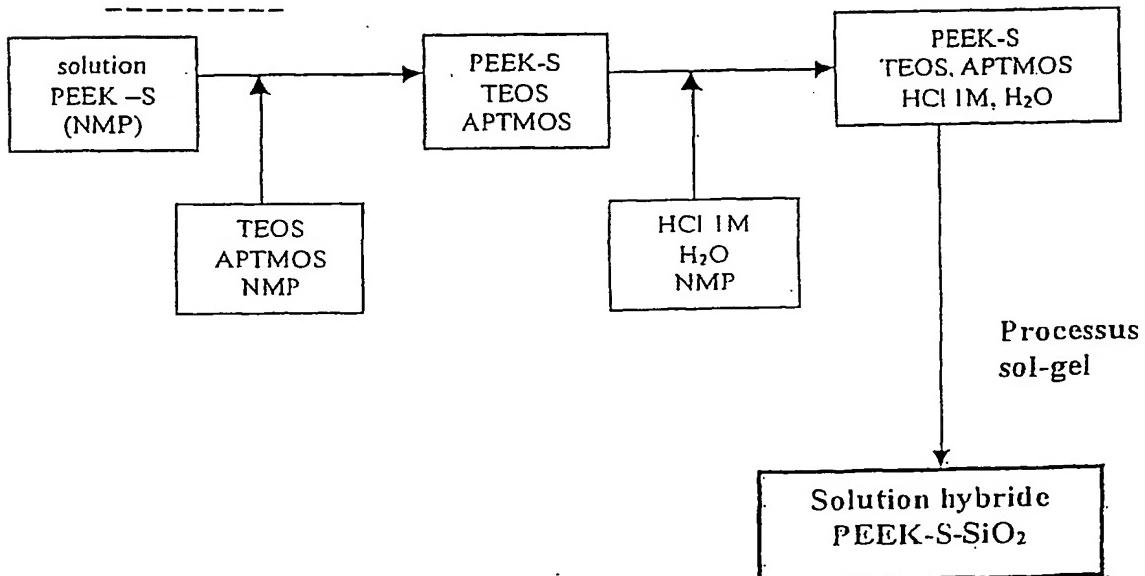
**Figure 1****Hydrolyse :****Condensation des groupements alkoxy et hydroxyles (alcooxolation)****Condensation des groupements hydroxyles (oxolation)****Figure 2:**

Figure 3:

échantillon	contenu en SiO <sub>2</sub> (calculé) (% en masse)	TEOS/ APTMOS
PEEK-S 0.0.0	0	-
PEEK-S -TEAP 10.90.10	10	90/10
PEEK-S -TEAP 10.80.20	10	80/20
PEEK-S -TEAP 20.90.10	20	90/10
PEEK-S -TEAP 20.80.20	20	80/20

Figure 4:

échantillon	APTMOS introduit (méq.g <sup>-1</sup> )	CEC calculée (méq.g <sup>-1</sup> )	CEC expérimentale (méq.g <sup>-1</sup> )
PEEK-S	0	-	1,3
PEEK-S -TEAP 10.90.10	0,16	1,14	1,16
PEEK-S -TEAP 10.80.20	0,32	0,98	1,05
PEEK-S -TEAP 20.90.10	0,32	0,98	1,09
PEEK-S -TEAP 20.80.20	0,66	0,64	0,8

Figure 5:

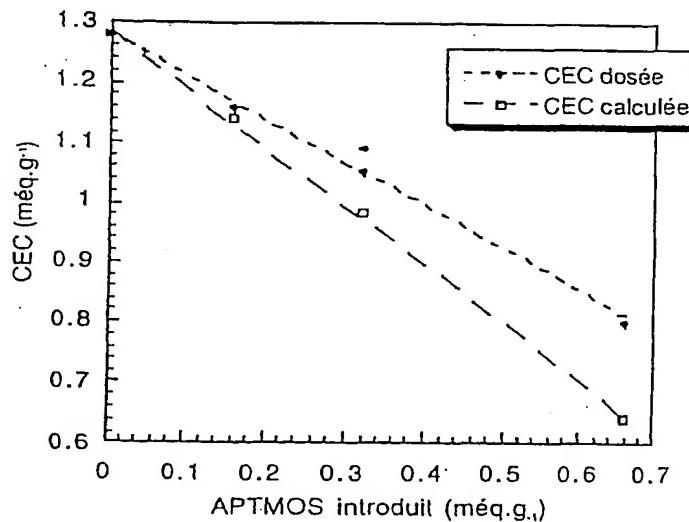
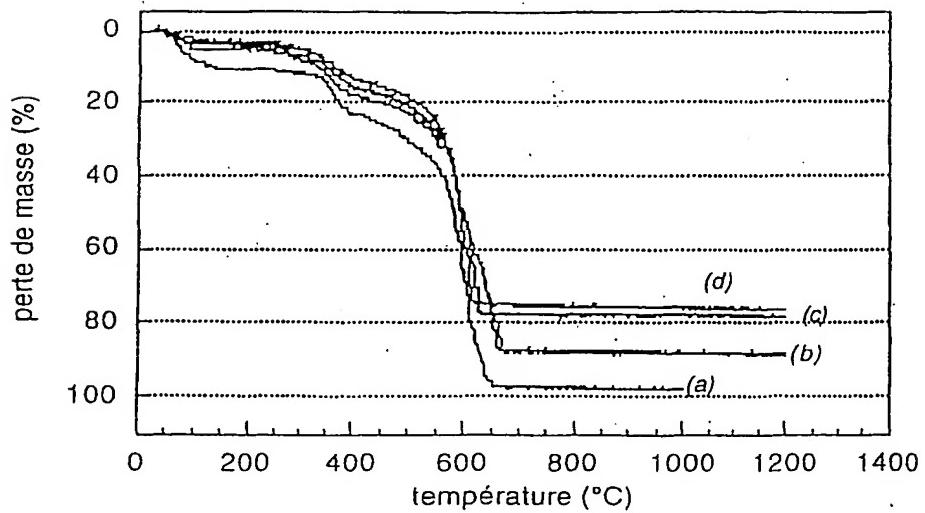


Figure 6:



(a) PEEK-S non modifié, (b) : PEEK-S-TEAP 10.90.10 / PEEK-S-TEAP 10.80.20, (c) : PEEK-S-TEAP 20.80.20, (d) : PEEK-S-TEAP 20.90.10.

Figure 7:

échantillon	contenu en SiO <sub>2</sub> calculé (% en masse)	contenu en SiO <sub>2</sub> expérimental (% en masse)
PEEK-S -TEAP 10.90.10	10	11
PEEK-S -TEAP 10.80.20	10	11
PEEK-S -TEAP 20.90.10	20	21
PEEK-S -TEAP 20.80.20	20	23

Figure 8:

échantillon	CEC expérimentale (mEq.g <sup>-1</sup> )	Conductivité (S.cm <sup>-1</sup> )	Conductivité (S.cm <sup>-1</sup> ) après une montée en température jusqu'à 100°C
PEEK-S	1,28	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
PEEK-S -TEAP 10.90.10	1,16	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
PEEK-S -TEAP 10.80.20	1,05	$1,1 \cdot 10^{-2}$	-
PEEK-S -TEAP 20.90.10	1,09	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
PEEK-S -TEAP 20.80.20	0,8	$3,0 \cdot 10^{-3}$	-

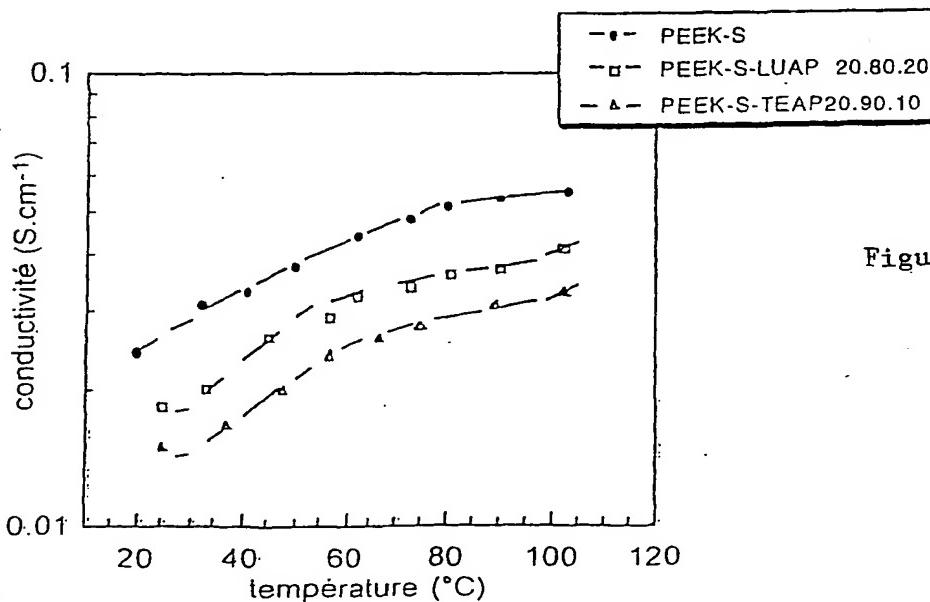


Figure 10:

Membrane	Charge de rupture (Mpa)	Elongation à la rupture (%)	Module d'Young (Mpa)
PEEK-S	38,6	18	3362
PEEK-S -TEAP 10.100.0	7,8	7,0	527
PEEK-S -TEAP 10.90.10	32	4,7	4186
PEEK-S -TEAP 10.80.20	36,8	5,8	2503
PEEK-S -TEAP 20.100.0	6,0	10,9	202
PEEK-S -TEAP 20.90.10	17,8	2,2	1840
PEEK-S -TEAP 20.80.20	26	2,9	1822

Figure 11:

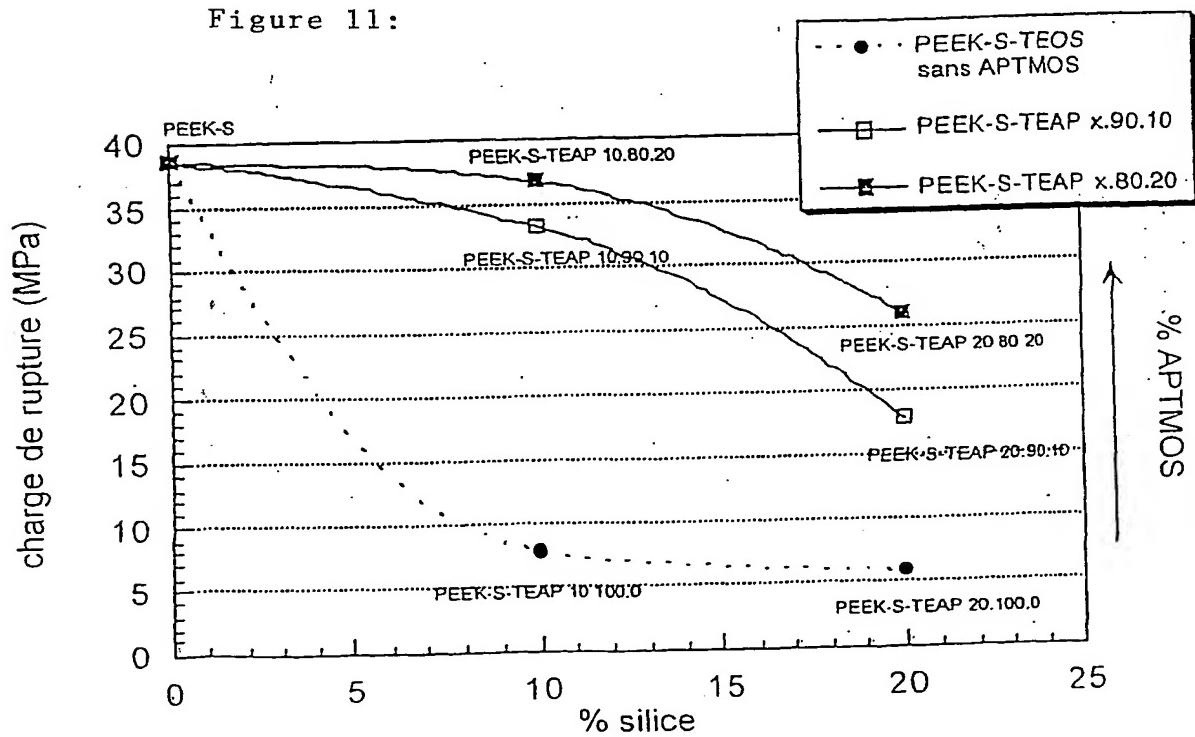
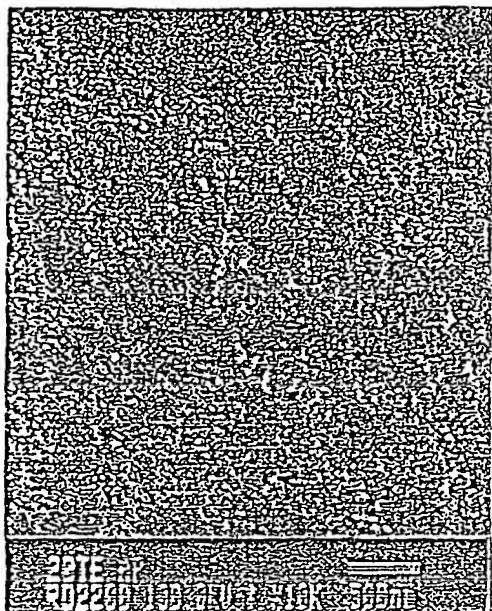
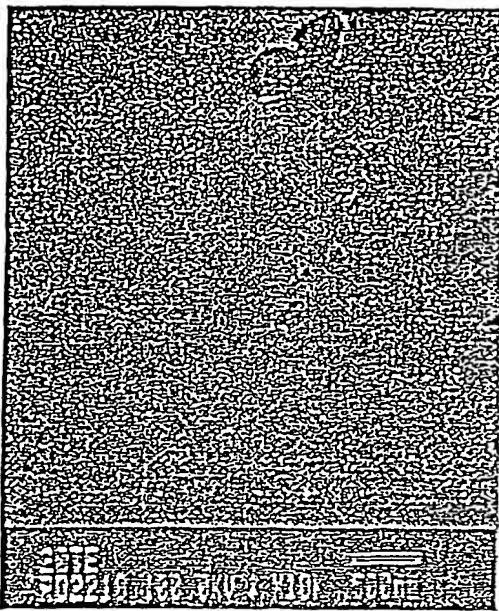


Figure 12:



(a)

(b)

(a): PEEK-S-TEAP 20.100.0 ( $\times 10K$ ), (b): PEEK-S-TEAP 20.90.10 ( $\times 10K$ ).

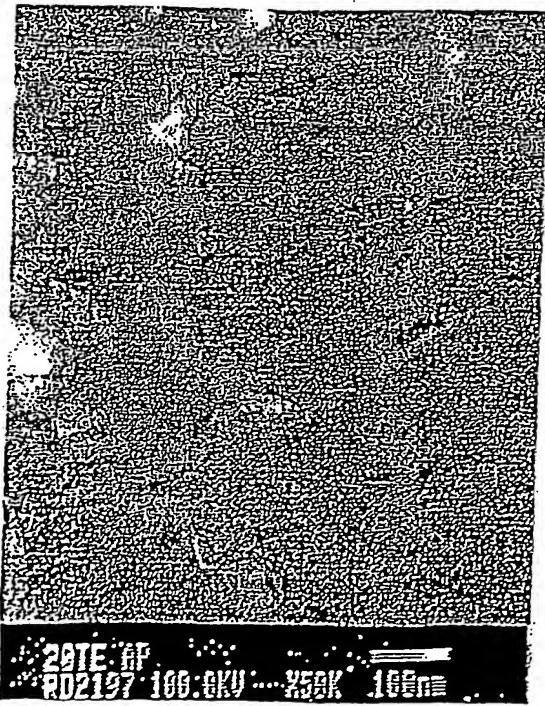


Figure 13

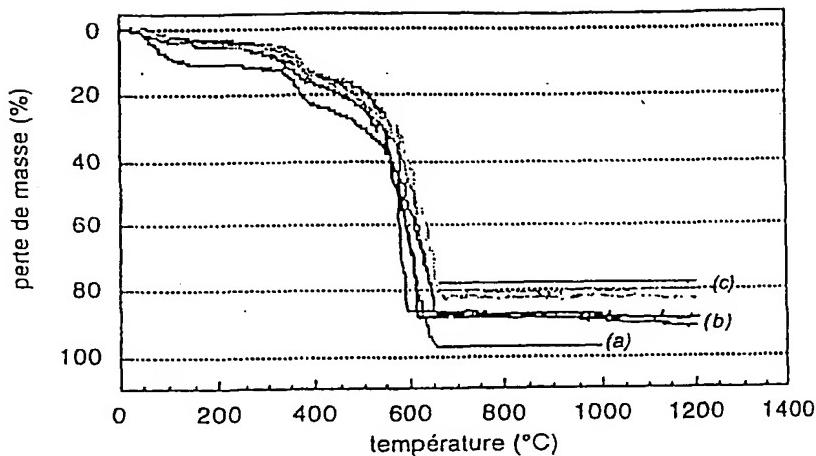
PEEK-S-TEAP ( $\times 50k$ )

7/14

Figure 14:

échantillon	contenu en SiO <sub>2</sub> calculé (% en masse)	LUDOX/ APTMOS
PEEK-S 0.0.0	0	-
PEEK-S -LUAP 10.90.10	10	90/10
PEEK-S -LUAP 10.80.20	10	80/20
PEEK-S -LUAP 10.70.30	10	70/30
PEEK-S -LUAP 20.90.10	20	90/10
PEEK-S -LUAP 20.80.20	20	80/20
PEEK-S -LUAP 20.70.30	20	80/20

Figure 15:



(a) : PEEK-S non modifié, (b) : PEEK-S-LUAP 10.90.10, PEEK-S-LUAP 10.80.20, PEEK-S-LUAP 10.70.30 (c) : PEEK-S-LUAP 20.90.10, PEEK-S-LUAP 20.80.20, PEEK-S-TEAP 20.70.30.

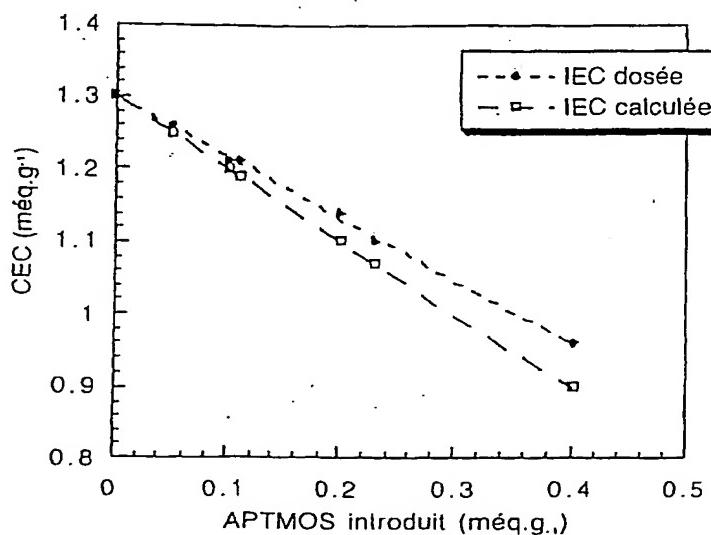
Figure 16:

échantillon	contenu en SiO <sub>2</sub> calculé (% en masse)	contenu en SiO <sub>2</sub> expérimental (% en masse)
PEEK-S -LUA P 10.90.10	10	11
PEEK-S -LUA P 10.80.20	10	10
PEEK-S -LUA P 10.70.30	10	11
PEEK-S -LUA P 20.90.10	20	18
PEEK-S -LUA P 20.80.20	20	20
PEEK-S -LUA P 20.70.30	20	23

Figure 17:

échantillon	CEC expérimentale (méq.g <sup>-1</sup> )	Conductivité (S.cm <sup>-1</sup> )	Conductivité (S.cm <sup>-1</sup> ) après une montée en température jusqu'à 100°C
PEEK-S	1,28	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
PEEK-S -LUAP 10.90.10	1,26	$2,2 \cdot 10^{-2}$	-
PEEK-S -LUAP 10.80.20	1,21	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
PEEK-S -LUAP 20.90.10	1,21	$2,0 \cdot 10^{-2}$	-
PEEK-S -LUAP 20.80.20	1,10	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
PEEK-S -LUAP 20.70.30	0,96	$1,5 \cdot 10^{-2}$	-

Figure 18:

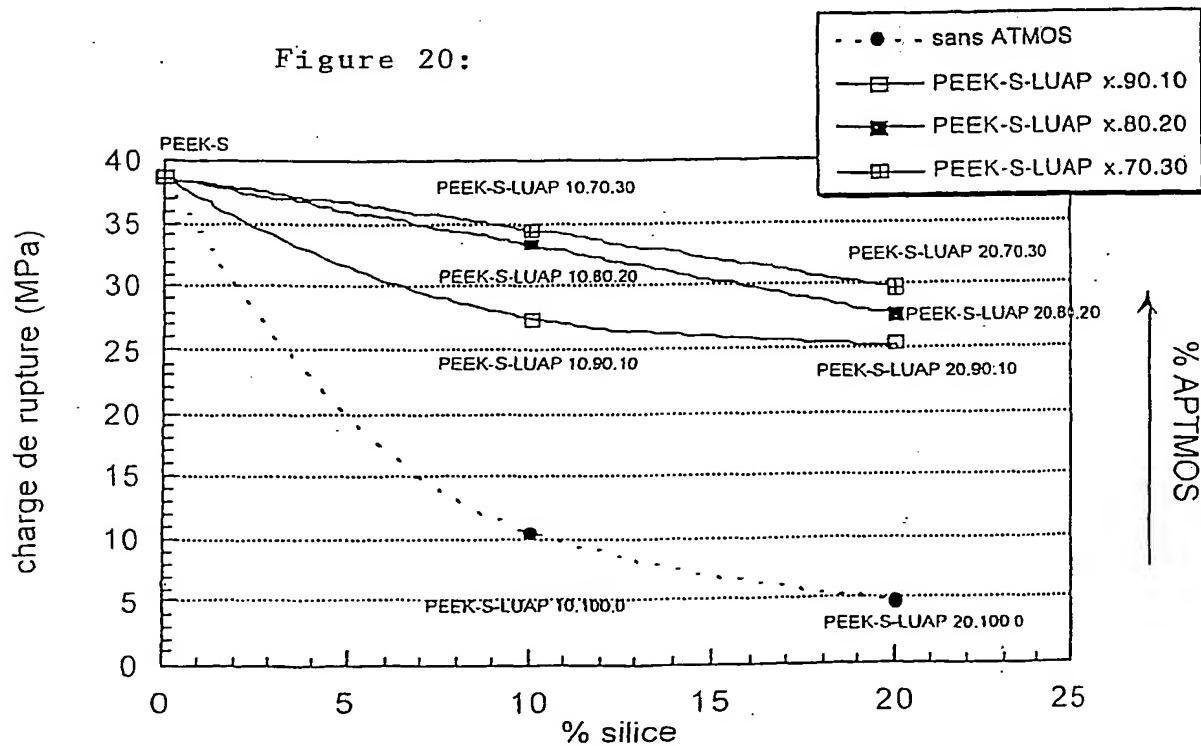


10/14

Figure 19:

Membrane	Charge de rupture (Mpa)	Elongation à la rupture (%)	Module d'Young (Mpa)
PEEK-S	38,6	18	3362
PEEK-S -LUAP 10.100.0	10,5	7,5	476
PEEK-S -LUAP 10.90.10	27,5	18,4	1217
PEEK-S -LUAP 10.80.20	33,3	8,5	2400
PEEK-S -LUAP 10.70.30	34,5	6,4	1346
PEEK-S -LUAP 20.100.0	4,8	10,0	210
PEEK-S -LUAP 20.90.10	25,3	13,7	1331
PEEK-S -LUAP 20.80.20	27,6	16,7	1474
PEEK-S -LUAP 20.70.30	29,7	3,7	1268

Figure 20:

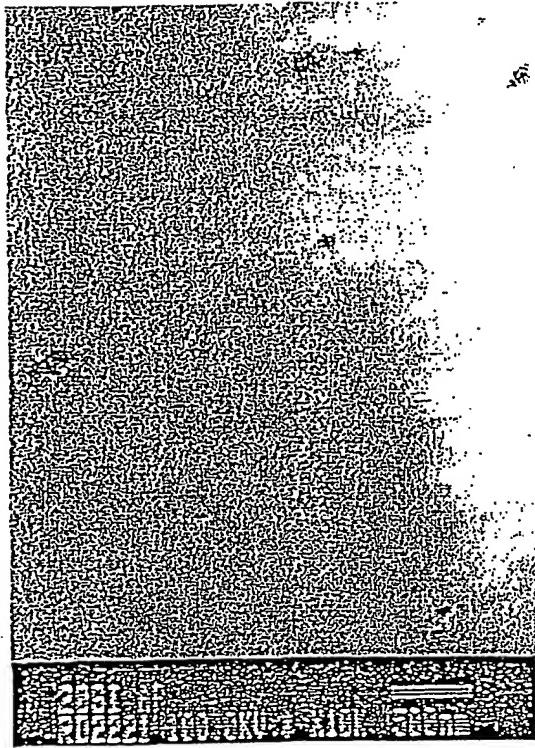


11 / 14

Figure 21:



(a)



(b)

LUAP: (a): PEEK-S-LUAP20.100.0 ( $\times 10K$ ), (b): PEEK-S-LUAP20.90.10 ( $\times 10K$ ).

Figure 22:

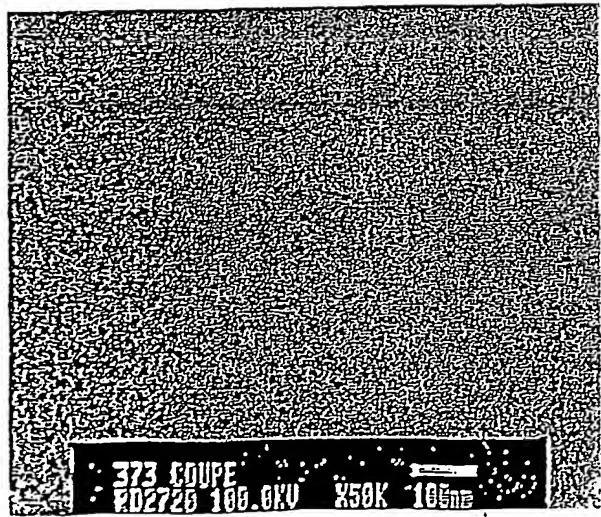


Figure 23:

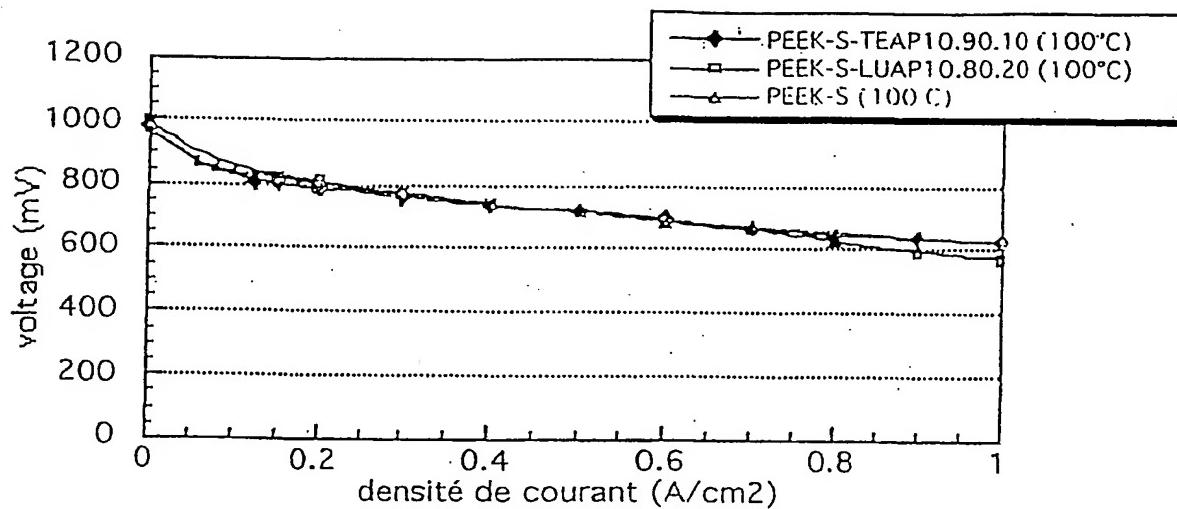


Figure 24:

membrane	épaisseur	température (°C)	résistance (Ω)	conductivité (S.cm <sup>-1</sup> )
PEEK-S	50 µm	100	0,022	$2,3 \times 10^{-2}$
PEEK-S-TEAP 10.90.10	50 µm	100	0,022	$2,3 \times 10^{-3}$
PEEK-S-LUAP 10.80.20	50 µm	100	0,028	$2,1 \times 10^{-3}$

Figure 25:

run	SiO <sub>2</sub> (wt %)	n(SO <sub>3</sub> H) / n(APTMOS)	n(TEOS) / n(APTMOS)	temperature of synthesis	observations	$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )
1	50	1 : 1	20 : 1	ambient	turbid flexible	$1 \cdot 10^{-2}$
2	50	1 : 1	10 : 1	ambient	translucent brittle	$5 \cdot 10^{-3}$
3	50	1,5 : 1	15 : 1	60 → 80	transparent flexible	$2 \cdot 10^{-2}$
4	40	2 : 1	15 : 1	60 → 80	transparent flexible	$1,5 \cdot 10^{-2}$
5	60	1,5 : 1	15 : 1	60 → 80	transparent brittle	

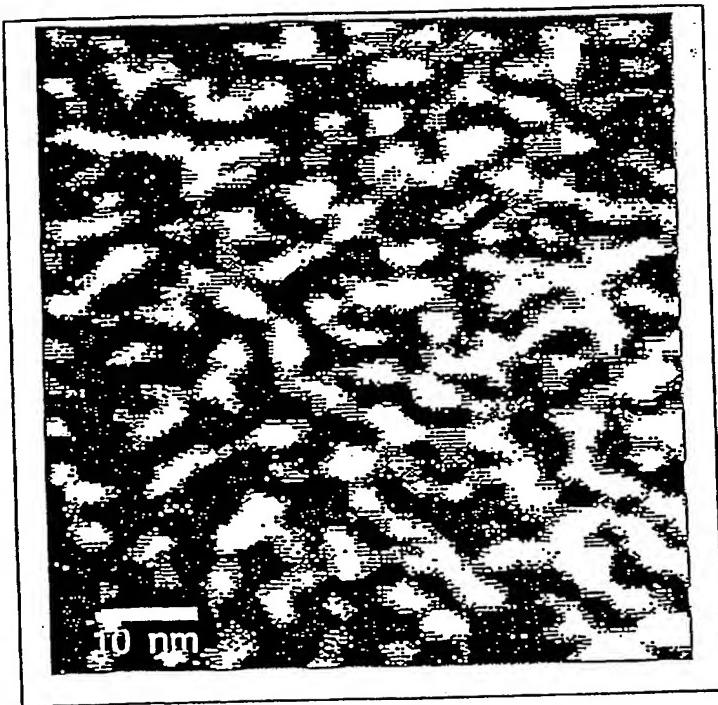
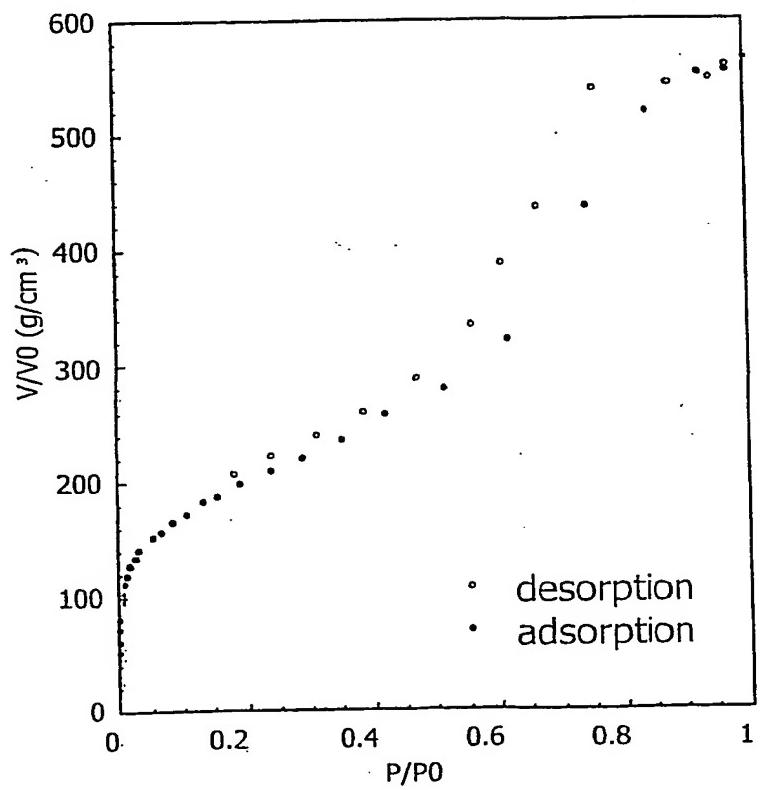


Figure 26:

Figure 27:



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 01/07774

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 H01M8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 523 181 A (STONEHART PAUL ET AL) 4 June 1996 (1996-06-04)  column 4, line 15 - line 37; claims ---	1-5, 9-11,14, 33
A	EP 0 631 337 A (TANAKA ET AL.) 28 December 1994 (1994-12-28)  column 3, line 25 - line 33 column 4, line 10 - line 20 column 6, line 11 - line 34; claims; example B --- -/-	1-5, 9-11,14, 27-33

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the International search report
23 November 2001	30/11/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Boeker, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 01/07774

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 00 66652 A (UNIVERSITY OF CONNECTICUT ET AL.) 9 November 2000 (2000-11-09)  page 10, line 8 -page 11, line 7 page 15, line 23 page 16, line 4; claims 1,2,15-31 -----	1-5,8,9, 13,14, 27-31
A	LACONTI A B ET AL: "PROTON EXCHANGE MEMBRANE ELECTROCHEMICAL CAPACITORS AND FUEL CELLS FOR PULSE POWER APPLICATIONS" PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL POWER SOURCES SYMPOSIUM, US, NEW YORK, IEEE, vol. SYMP. 35, 22 June 1992 (1992-06-22), pages 298-301, XP000342087 ISBN: 0-7803-0552-3 the whole document -----	1,2,31

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 01/07774

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5523181	A	04-06-1996	JP	6111834 A	22-04-1994
			JP	6111827 A	22-04-1994
EP 0631337	A	28-12-1994	DE	69425196 D1	17-08-2000
			DE	69425196 T2	21-12-2000
			EP	0631337 A2	28-12-1994
			JP	7090111 A	04-04-1995
			US	5766787 A	16-06-1998
WO 0066652	A	09-11-2000	AU	4500500 A	17-11-2000
			WO	0066652 A1	09-11-2000

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: internationale No  
PCT/EP 01/07774

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 H01M8/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 523 181 A (STONEHART PAUL ET AL) 4 juin 1996 (1996-06-04)  colonne 4, ligne 15 - ligne 37; revendications  EP 0 631 337 A (TANAKA ET AL.) 28 décembre 1994 (1994-12-28)  colonne 3, ligne 25 - ligne 33 colonne 4, ligne 10 - ligne 20 colonne 6, ligne 11 - ligne 34; revendications; exemple B  -/-	1-5, 9-11,14, 33
A		1-5, 9-11,14, 27-33

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgarion orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 novembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/11/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Boeker, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De:	Internationale No:
PCT/EP 01/07774	

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P,X	WO 00 66652 A (UNIVERSITY OF CONNECTICUT ET AL.) 9 novembre 2000 (2000-11-09)  page 10, ligne 8 -page 11, ligne 7 page 15, ligne 23 page 16, ligne 4; revendications 1,2,15-31 -----	1-5,8,9, 13,14, 27-31
A	LACONI A B ET AL: "PROTON EXCHANGE MEMBRANE ELECTROCHEMICAL CAPACITORS AND FUEL CELLS FOR PULSE POWER APPLICATIONS" PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL POWER SOURCES SYMPOSIUM, US, NEW YORK, IEEE, vol. SYMP. 35, 22 juin 1992 (1992-06-22), pages 298-301, XP000342087 ISBN: 0-7803-0552-3 le document en entier -----	1,2,31

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Ref Internationale No  
PCT/EP 01/07774

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5523181	A	04-06-1996	JP	6111834 A	22-04-1994
			JP	6111827 A	22-04-1994
EP 0631337	A	28-12-1994	DE	69425196 D1	17-08-2000
			DE	69425196 T2	21-12-2000
			EP	0631337 A2	28-12-1994
			JP	7090111 A	04-04-1995
			US	5766787 A	16-06-1998
WO 0066652	A	09-11-2000	AU	4500500 A	17-11-2000
			WO	0066652 A1	09-11-2000

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**